

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
4 juillet 2002 (04.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/051369 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **A61K 7/06**,  
7/13, 7/135, 7/09

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/04077

(22) Date de dépôt international :  
19 décembre 2001 (19.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/16954 22 décembre 2000 (22.12.2000) FR  
01/00328 11 janvier 2001 (11.01.2001) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :  
KRAVCHENKO, Sylvain [FR/FR]; 20, rue Tintoret,  
F-92600 Asnieres (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5,  
rue de Montry, F-77700 Coupvray (FR).

(74) Mandataire : BOURDEAU, Françoise; L'Oréal/D.P.I., 6,  
rue Bertrand-Sinholle, 92585 Clichy Cedex (FR).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: OXIDISING COMPOSITION FOR TREATING KERATINOUS MATERIALS BASED ON AMPHIPHILIC POLYMERS OF AT LEAST AN ETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMER WITH SULPHONIC GROUP AND COMPRISING A HYDROPHOBIC PART

(54) Titre : COMPOSITION OXYDANTE POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES A BASE DE POLYMERES AMPHIPHILES D'AU MOINS UN MONOMERE A INSATURATION ETHYLENIQUE A GROUPEMENT SULFONIQUE ET COMPORTANT UNE PARTIE HYDROPHOBE

(57) Abstract: The invention concerns a cosmetic composition for treating keratinous materials comprising in a carrier suitable for keratinous materials: (a) at least an amphiphilic polymer comprising at least an ethylenically unsaturated monomer with sulphonic group, in free form or partly or completely neutralised and further at least a hydrophobic part; (b) at least an oxidising agent.

(57) Abrégé : La présente demande concerne une composition cosmétique destinée au traitement des matières kératiniques comprenant dans un support approprié pour les matières dératiniques: (a) au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe, (b) au moins un oxydant.



WO 02/051369 A1

**COMPOSITION OXYDANTE POUR LE TRAITEMENT DES MATIERES  
KERATINIQUES A BASE DE POLYMERES AMPHIPHILES D'AU MOINS UN  
MONOMERE A INSATURATION ETHYLENIQUE A GROUPEMENT SULFONIQUE ET  
COMPORTANT UNE PARTIE HYDROPHOBE**

5

La présente invention a trait à une composition oxydante gélifiée, destinée au traitement des matières kératiniques comprenant un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe ainsi  
10 que ses utilisations pour la teinture, pour la déformation permanente ou pour la décoloration des fibres kératiniques humaines et en particulier des cheveux.

Il est connu de décolorer les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de décoloration contenant un ou plusieurs agents oxydants.  
15 Parmi les agents oxydants classiquement utilisés, on peut citer le peroxyde d'hydrogène ou des composés susceptibles de produire le peroxyde d'hydrogène par hydrolyse, tels que le peroxyde d'urée ou les persels comme les perborates, les percarbonates et les persulfates, le peroxyde d'hydrogène et les persulfates étant particulièrement préférés.

Lesdites compositions de décoloration se présentent principalement sous forme de  
20 produits anhydres ( poudres ou crèmes ) contenant des composés alcalins (amines et silicates alcalins), et un réactif peroxygéné tels que les persulfates, perborates ou percarbonates, d'ammonium ou de métaux alcalins, que l'on dilue au moment de l'emploi avec une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

Les compositions de décoloration peuvent aussi résulter du mélange, au moment de  
25 l'emploi, de la poudre anhydre de réactif peroxygéné avec une composition aqueuse contenant les composés alcalins et une autre composition aqueuse contenant le peroxyde d'hydrogène.

Les compositions de décoloration se présentent également sous forme de compositions aqueuses épaissies de peroxyde d'hydrogène, prêtes à l'emploi.

30

Par "composition prête à l'emploi" on entend, au sens de l'invention, la composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou  
35 plusieurs compositions.

Il est connu par ailleurs de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène ou des composés susceptibles de produire le peroxyde d'hydrogène par hydrolyse tels que le peroxyde d'urée, les persels comme les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Pour localiser le produit de décoloration ou de teinture à l'application sur les cheveux afin qu'il ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de décolorer, on a jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels que l'acide polyacrylique réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, certains polyuréthanes, les cires, et en outre, dans le cas des compositions aqueuses de décoloration, à des mélanges d'agents tensio-actifs non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis, engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen d'eau et/ou d'agents tensio-actifs.

Cependant, la demanderesse a constaté que les systèmes épaississants mentionnés ci-dessus ne permettaient pas d'obtenir des décolorations suffisamment puissantes et homogènes et laissaient les cheveux rêches.

Par ailleurs, elle a également constaté que les compositions de décoloration prêtes à l'emploi contenant le ou les agents oxydants, et en outre les systèmes épaississants de l'art antérieur ne permettaient pas une application suffisamment précise sans coulures ni chutes de viscosité dans le temps.

On sait également que la technique la plus usuelle pour obtenir une déformation permanente des cheveux consiste, dans un premier temps, à réaliser l'ouverture des

liaisons disulfures -S-S- de la kératine (cystine) à l'aide d'une composition contenant un agent réducteur adapté (étape de réduction) puis, après avoir rincé la chevelure ainsi traitée, à reconstituer dans un second temps lesdites liaisons disulfures en appliquant, sur les cheveux préalablement mis sous tension (bigoudis et autres), une composition oxydante (étape d'oxydation, dite aussi de fixation) de façon à donner finalement aux cheveux la forme recherchée. Cette technique permet ainsi de réaliser indifféremment soit l'ondulation des cheveux, soit leur défrisage ou leur décrêpage. La nouvelle forme imposée aux cheveux par un traitement chimique tel que ci-dessus est éminemment durable dans le temps et résiste notamment à l'action des lavages à l'eau ou par shampooings, et ceci par opposition aux simples techniques classiques de déformation temporaire, telles que de mise en pli.

Les compositions réductrices utilisables pour la mise en oeuvre de la première étape d'une opération de permanente contiennent généralement, à titre d'agents réducteurs, des sulfites, des bisulfites, des alkyl-phosphines ou de préférence des thiols. Parmi ces derniers, ceux couramment utilisés sont la cystéine et ses divers dérivés, la cystéamine et ses dérivés, l'acide thiolactique ou l'acide thioglycolique, leurs sels ainsi que leurs esters, notamment le thioglycolate de glycérol.

Concernant les compositions oxydantes nécessaires à la mise en oeuvre de l'étape de fixation, on fait le plus souvent appel, dans la pratique, à des compositions à base d'eau oxygénée.

Par ailleurs, on recherche depuis de nombreuses années des formulations cosmétiques sous forme de gels transparents. Ce type de présentation est très appréciée par le consommateur pour des raisons esthétiques et pour des raisons de facilité et de confort d'utilisation.

La forme gel correspond le plus souvent à une préoccupation pratique pour le formulateur : faciliter la prise du produit hors de son conditionnement sans perte significative, limiter la diffusion du produit à la zone locale de traitement et pouvoir l'utiliser dans des quantités suffisantes pour obtenir l'effet cosmétique recherché. Cet objectif est important pour les formulations oxydantes utilisées en teinture capillaire, pour les permanentes ou pour la décoloration des cheveux. Celles-ci doivent bien s'étaler et se répartir de façon régulière le long des fibres kératiniques et ne pas couler sur le front, la nuque, le visage ou dans les yeux.

Il est généralement difficile d'obtenir des gels à base de peroxyde tel que le peroxyde d'hydrogène stables à la conservation en utilisant des épaississants et/ou des gélifiants hydrosolubles classiques, par exemple ceux du type polymère acrylique réticulé comme ceux vendus sous le nom CARBOPOL® par la société GOODRICH. Les peroxydes sont

utilisés en cosmétique sous forme de solutions aqueuses acides pour des raisons de stabilité. Ils conduisent le plus souvent en présence des gélifiants classiques à des variations sensibles de la viscosité du gel durant le stockage.

- 5 On connaît dans le brevet US 4.804.705. des gels à base de peroxyde d'hydrogène contenant un gélifiant formé par réaction d'une hydroxyéthylcellulose quaternisée du type CELQUAT® (produit vendu par NATIONAL STARCH), d'une solution aqueuse à 15% en poids d'un polymère poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) non-réticulé du type COSMEDIA HSP-1180® (produit vendu par HENKEL) et d'un polystyrène sulfonate de sodium du type FLEXAN 3® (produit vendu par NATIONAL STARCH), utilisés dans  
10 des concentrations particulières.

- La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'il est possible d'obtenir des compositions de décoloration prêtes à l'emploi qui ne coulent pas et restent donc bien  
15 localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des décolorations puissantes et homogènes tout en laissant les cheveux moins rêches si on introduit dans la composition une quantité efficace d'un polymère amphiphile particulier.

- La demanderesse a également découvert de manière surprenante une nouvelle famille  
20 d'agents épaississants et/ou gélifiants permettant d'obtenir des gels transparents à base d'oxydants et de préférence de peroxyde d'hydrogène ou de composé oxydant susceptible de libérer du peroxyde d'hydrogène, stables au stockage. Il s'agit de polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en  
25 outre au moins une partie hydrophobe. Ces nouveaux agents gélifiants n'affectent pas les propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène ou d'un composé susceptible de produire le peroxyde d'hydrogène par hydrolyse présent dans le gel ainsi formé.

- La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique et/ou  
30 dermatologique destinée au traitement des matières kératiniques comprenant dans un support approprié pour les matières kératiniques :

- (a) au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe et,  
35 (b) au moins un oxydant.

L'invention concerne également l'utilisation de ces polymères comme agent épaississant et/ou gélifiant dans des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques comprenant au moins un oxydant.

- 5 Selon l'invention l'agent oxydant est de préférence choisi dans le groupe constitué par le peroxyde d'hydrogène et les composés susceptibles de produire par hydrolyse du peroxyde d'hydrogène, ou leurs mélanges.

10 Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

#### Polymères amphiphiles selon l'invention

- 15 Les polymères conformes à l'invention sont des polymères amphiphiles comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et comprenant au moins une partie hydrophobe.

On entend par polymère amphiphile, tout polymère comportant à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe et notamment une chaîne grasse.

- 20 La partie hydrophobe présente dans les polymères de l'invention comporte de préférence de 6 à 50 atomes de carbone, plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement encore de 6 à 18 atomes de carbone, et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone.

- 25 De façon préférentielle, les polymères conformes à l'invention sont neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale (soude, potasse, ammoniac) ou une base organique telle que la mono-, di- ou tri-éthanolamine, un aminométhylpropanediol, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et les mélanges de ces composés.

30

Les polymères amphiphiles conformes à l'invention ont généralement un poids moléculaire moyen en nombre allant de 1000 à 20 000 000 g/mole, de préférence allant de 20 000 à 5 000 000 et plus préférentiellement encore de 100 000 à 1 500 000 g/mole.

Les polymères amphiphiles selon l'invention peuvent être réticulés ou non-réticulés.

De préférence, on choisit des polymères amphiphiles réticulés.

Lorsqu'ils sont réticulés, les agents de réticulation peuvent être choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique couramment utilisés pour la réticulation des polymères obtenus par polymérisation radicalaire.

On peut citer par exemple, le divinylbenzène, l'éther diallylique, le dipropylèneglycol-diallyléther, les polyglycol-diallyléthers, le triéthylèneglycol-divinyléther, l'hydroquinone-diallyl-éther, le di(méth)acrylate d'éthylèneglycol ou de tétraéthylèneglycol, le triméthylol propane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, la triallylamine, le triallylcyanurate, le diallylmaléate, la tétraallyléthylènediamine, le tétraallyloxy-éthane, le triméthylolpropane-diallyléther, le (méth)acrylate d'allyle, les éthers allyliques d'alcools de la série des sucres, ou d'autres allyl- ou vinyl- éthers d'alcools polyfonctionnels, ainsi que les esters allyliques des dérivés de l'acide phosphorique et/ou vinylphosphonique, ou les mélanges de ces composés.

On utilisera plus particulièrement le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA). Le taux de réticulation variera en général de 0,01 à 10% en mole et plus particulièrement de 0,2 à 2% en mole par rapport au polymère.

Les monomères à insaturation éthylénique à groupement sulfonique sont choisis notamment parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrènesulfonique, les acides (méth)acrylamido( $C_1$ - $C_{22}$ )alkylsulfoniques, les acides N-( $C_1$ - $C_{22}$ )alkyl(méth)acrylamido( $C_1$ - $C_{22}$ )alkylsulfoniques comme l'acide undécyl-acrylamido-méthane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Plus préférentiellement, on utilisera les acides (méth)acrylamido( $C_1$ - $C_{22}$ ) alkylsulfoniques tels que par exemple l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Plus particulièrement, on utilisera l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

- 5 Les polymères amphiphiles conformes à l'invention peuvent notamment être choisis parmi les polymères amphiphiles statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-monoalkylamine ou une di-n-alkylamine en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, et tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO00/31154 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Ces polymères peuvent également contenir d'autres monomères hydrophiles
- 10 éthyléniquement insaturés choisis par exemple parmi les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les mélanges de ces composés.
- 15 Les polymères préférés de l'invention sont choisis parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement 12 à 18 atomes de carbone.
- 20 Ces mêmes copolymères peuvent contenir en outre un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés ne comportant pas de chaîne grasse tels que les acides (méth)acryliques, leurs dérivés alkyl substitués en β ou leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou poly- alkylèneglycols, les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique ou les
- 25 mélanges de ces composés.

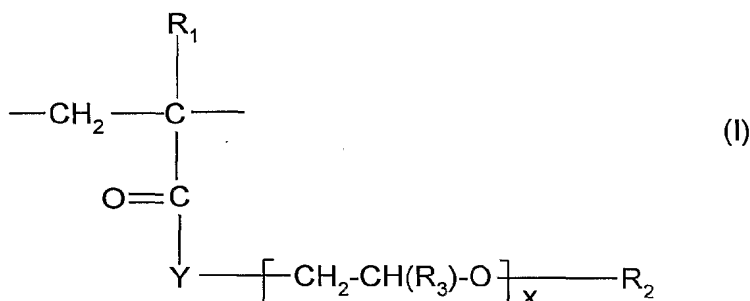
Ces copolymères sont décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-750899, le brevet US 5089578 et dans les publications de Yotaro Morishima suivantes :

- 30 - « Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N°40, (2000), 323-336. »
- « Miscelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules 2000, Vol. 33,
- 35 N° 10 - 3694-3704 » ;



- « Solution properties of miscelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte : salt effects on rheological behavior - Langmuir, 2000, Vol.16, N°12, 5324-5332 » ;
- « Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem. 1999, 40(2), 220-221 ».

Les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique de ces copolymères particuliers sont choisis de préférence parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (I) suivante :



dans laquelle  $R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_6$  (de préférence méthyle) ;  $Y$  désigne O ou NH ;  $R_2$  désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone ;  $x$  désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

Le radical  $R_2$  est choisi de préférence parmi les radicaux alkyles en  $C_6$ - $C_{18}$  linéaires (par exemple n-hexyle, n-octyle, n-décyle, n-hexadécyle, n-dodécyle), ramifiés ou cycliques (par exemple cyclododécane ( $C_{12}$ ) ou adamantane ( $C_{10}$ )) ; les radicaux alkylperfluorés en  $C_6$ - $C_{18}$  (par exemple le groupement de formule  $-(CH_2)_2-(CF_2)_9-CF_3$ ) ; le radical cholestéryle ( $C_{27}$ ) ou un reste d'ester de cholestérol comme le groupe oxyhexanoate de cholestéryle ; les groupes polycycliques aromatiques comme le naphthalène ou le pyrène. Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement les radicaux alkyles linéaires et plus particulièrement le radical n-dodécyle.

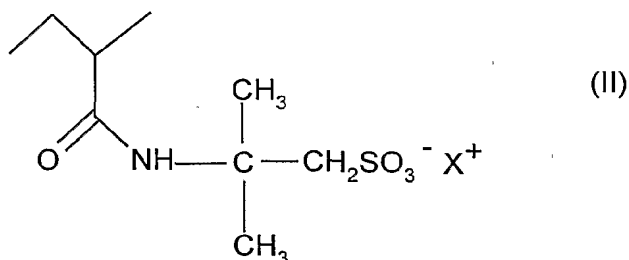
Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, le monomère de formule (I) comporte au moins un motif oxyde d'alkylène ( $x \geq 1$ ) et de préférence une chaîne polyoxyalkylénée. La chaîne polyoxyalkylénée, de façon préférentielle, est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène et encore plus particulièrement constituée de motifs oxyde d'éthylène. Le nombre de motifs oxyalkylénés varie en général de 3 à 100 et plus préférentiellement de 3 à 50 et encore plus préférentiellement de 7 à 25.

Parmi ces polymères, on peut citer :

- 10 - les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs  $(C_8-C_{16})$ alkyl(méth)acrylamide ou de motifs  $(C_8-C_{16})$ alkyl(méth)acrylate par rapport au polymère, tels que ceux décrits dans la demande EP-A750 899 ;
- les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs  $n-(C_6-C_{18})$ alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans le brevet US- 5089578.

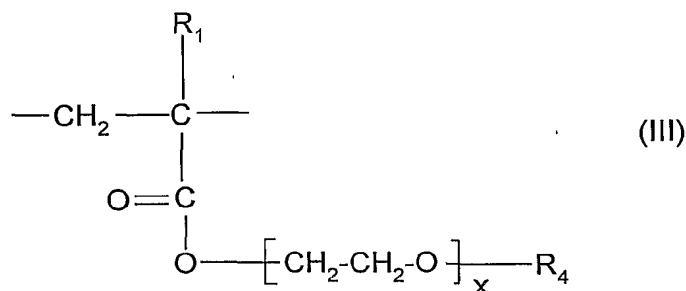
On peut également citer les copolymères non-réticulés et réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de méthacrylate de dodécyle ainsi que les copolymères non-réticulés et réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de  $n$ -dodécylméthacrylamide, tels que ceux décrits dans les articles de Morishima cités ci-dessus.

On citera plus particulièrement les copolymères constitués de motifs acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (II) suivante :



25 dans laquelle  $\text{X}^+$  est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium,

et de motifs de formule (III) suivante :



dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 5 à 80 et plus préférentiellement de 7 à 25 ;  $R_1$  a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I) et  $R_4$  désigne un alkyle linéaire ou ramifié en  $C_6$ - $C_{22}$  et plus  
 5 préférentiellement en  $C_{10}$ - $C_{22}$ .

Les polymères particulièrement préférés sont ceux pour lesquels  $x = 25$ ,  $R_1$  désigne méthyle et  $R_4$  représente n-dodécyle ; ils sont décrits dans les articles de Morishima mentionnés ci-dessus.

10 Les polymères pour lesquels  $X^+$  désigne sodium ou ammonium sont plus particulièrement préférés.

Les polymères amphiphiles préférés conformes à l'invention peuvent être obtenus selon les procédés classiques de polymérisation radicalaire en présence d'un ou plusieurs  
 15 initiateurs tels que par exemple, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), l'azobisdiméthylvaléronitrile, le ABAH ( 2,2-azobis-[2-amidinopropane] hydrochloride), les peroxydes organiques tels que le peroxyde de dilauryle, le peroxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de tert-butyle, etc..., des composés peroxydés minéraux tels que le persulfate de potassium ou d'ammonium, ou  $H_2O_2$  éventuellement en présence de  
 20 réducteurs.

Ils sont notamment obtenus par polymérisation radicalaire en milieu tert-butanol dans lequel ils précipitent.

En utilisant la polymérisation par précipitation dans le tert-butanol, il est possible d'obtenir  
 25 une distribution de la taille des particules du polymère particulièrement favorable pour ses utilisations.

La distribution de la taille des particules du polymère peut être déterminée par exemple par diffraction laser ou analyse d'image.

Une distribution intéressante pour de type de polymère et déterminée par analyse d'image est la suivante: 60,2% inférieur à 423 microns, 52,0% inférieur à 212 microns,  
5 26,6% inférieur à 106 microns, 2,6% inférieur à 45 microns et 26,6% supérieur à 850 microns.

La réaction peut être conduite à une température comprise entre 0 et 150°C, de préférence entre 10 et 100°C, soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite. Elle peut aussi être réalisée sous atmosphère inerte, et de préférence sous azote.

10 Selon ce procédé, on a notamment polymérisé l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ou l'un de ses sels de sodium ou d'ammonium, avec un ester de l'acide (méth)acrylique et,

-d'un alcool en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> C-080 de la société HOECHST/CLARIANT),

15 -d'un alcool oxo en C<sub>11</sub> oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> UD-080 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool oxo en C<sub>11</sub> oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> UD-070 de la société HOECHST/CLARIANT),

20 -d'un alcool en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> LA-070 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> oxyéthyléné par 9 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> LA-090 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> LA-110 de la société HOECHST/CLARIANT),

25 -d'un alcool en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> T-080 de la société HOECHST/CLARIANT),

-d'un alcool en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 15 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL<sup>®</sup> T-150 de la société HOECHST/CLARIANT),

- d'un alcool en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-110 de la société HOECHST/CLARIANT),
  - d'un alcool en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 20 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-200 de la société HOECHST/CLARIANT),
  - 5 -d'un alcool en C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène (GENAPOL® T-250 de la société HOECHST/CLARIANT),
  - d'un alcool en C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub> oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène et/ou d'un alcool iso C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène.
- 10 La concentration molaire en % des motifs de formule (II) et des motifs de formule (III) dans les polymères selon l'invention variera en fonction de l'application cosmétique souhaitée et des propriétés rhéologiques de la formulation recherchées. Elle peut varier entre 0,1 et 99,9% en moles.
- De préférence pour les polymères les plus hydrophobes, la proportion molaire en motifs
- 15 de formule (I) ou (III) varie de 50,1 à 99,9%, plus particulièrement de 70 à 95% et encore plus particulièrement de 80 à 90%.
- De préférence pour les polymères peu hydrophobes, la proportion molaire en motifs de formule (I) ou (III) varie de 0,1 à 50%, plus particulièrement de 5 à 25% et encore plus particulièrement de 10 à 20%.
- 20 La distribution des monomères dans les polymères de l'invention peut être, par exemple, alternée, bloc (y compris multibloc) ou quelconque.
- Selon l'invention, on préfère que les polymères aient des chaînes pendantes sensibles à la chaleur et dont la solution aqueuse présente une viscosité qui, au delà d'une certaine température seuil, augmente, ou demeure pratiquement constante quand la température
- 25 augmente.
- Plus particulièrement encore, on préfère les polymères dont la solution aqueuse présente une viscosité qui est faible en dessous d'une première température seuil et qui, au dessus de cette première température seuil croît vers un maximum quand la température augmente, et qui, au dessus d'une seconde température seuil décroît à nouveau quand
- 30 la température augmente. Dans cet optique, on préfère que la viscosité des solutions de polymère en dessous de la première température seuil soit de 5 à 50%, en particulier de 10 à 30% de la viscosité maximum à la seconde température seuil.

Ces polymères, de préférence, conduisent dans l'eau à un phénomène de démixion par chauffage se traduisant par des courbes présentant, en fonction de la température et de la concentration, un minimum appelé LCST (Lower Critical Solution Temperature).

- 5 Les viscosités (mesurées à 25°C au viscosimètre Brookfield aiguille 7) des solutions aqueuses à 1% vont de préférence de 20 000 mPas à 100 000 mPas et plus particulièrement de 60 000 mPas à 70 000 mPas.

- 10 Les polymères amphiphiles conformes à l'invention sont présents dans les compositions dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10%, encore plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids et plus particulièrement encore de 0,5 à 2% en poids.

- 15 Agent oxydant

L'agent oxydant de la composition selon l'invention est choisi de préférence dans le groupe formé par l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée, les persels tels que les perborates ou les persulfates ou leurs mélanges.

- 20 De préférence, l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène, et plus préférentiellement encore, l'agent oxydant est de l'eau oxygénée.

- 25 La concentration en peroxyde d'hydrogène peut varier de 0,5 à 40 volumes, de préférence de 2 à 30 volumes et celle en composé susceptible de former du peroxyde d'hydrogène par hydrolyse de 0,1 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition oxydante.

Les compositions oxydantes selon l'invention peuvent être anhydres ou aqueuses.

- 30 Les compositions oxydantes selon l'invention sont de préférence aqueuses et le pH de l'ensemble d'une composition oxydante aqueuse varie de préférence de 1 à 13, et encore plus préférentiellement de 2 à 12.

- 35 La composition oxydante peut également se présenter, en particulier dans le cas de la décoloration, sous forme de deux parties à mélanger au moment de l'emploi, l'une de ces

deux parties contenant des agents alcalins et se présentant sous forme solide ou liquide. Pour le peroxyde d'hydrogène, le pH est de préférence inférieur à 7 avant mélange.

Le pH des compositions aqueuses oxydantes selon l'invention peut être obtenu et/ou  
5 ajusté classiquement par ajout soit d'agents basifiants, tels que par exemple l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropanolamine, la propanediamine-1,3, un carbonate ou bicarbonate alcalin ou d'ammonium, un carbonate organique tel que le carbonate de guanidine, ou bien encore  
10 un hydroxyde alcalin, tous ces composés pouvant bien entendu être pris seuls ou en mélange, soit d'agents acidifiants tels que par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide lactique ou l'acide borique.

La composition oxydante peut contenir des additifs connus pour leur utilisation dans les compositions oxydantes pour la teinture des cheveux par oxydation, pour la déformation  
15 permanente ou la décoloration des cheveux tels que des agents alcalinisants ou acidifiants, des agents conservateurs, des agents séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les  
20 vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, etc....

De préférence, lorsque l'agent oxydant est de l'eau oxygénée, la composition oxydante selon l'invention contient au moins un agent stabilisant de l'eau oxygénée. Dans les compositions associant l'eau oxygénée et les polymères amphiphiles de la présente  
25 invention, des résultats particulièrement avantageux ont été obtenus en utilisant au moins un agent stabilisant choisi parmi les pyrophosphates des métaux alcalins ou alcalino-terreux, les stannates des métaux alcalins ou alcalino-terreux, la phénacétine ou les sels d'acides et d'oxyquinoléine, comme le sulfate d'oxyquinoléine. De manière plus avantageuse encore, on utilise au moins un stannate en association ou non à au moins  
30 un pyrophosphate.

On peut également utiliser l'acide salicylique et ses sels, l'acide pyridine dicarboxylique et ses sels, le paracétamol et les systèmes constitués a) d'un tampon [borate de métal alcalin (Na, K) ou d'ammonium et de préférence tétraborate de Na, décahydraté], b) d'un agent alcalin (NH<sub>4</sub>OH, monoéthanolamine, carbonate d'ammonium, carbonate acide  
35 d'ammonium, soude), et c) d'un agent séquestrant d'ion métallique lourd (Fe, Mn, Cu)

tels que ceux décrits dans les demandes de brevets WO-01/72271, WO-01/72272, WO-01/52801.

5 Dans les compositions oxydantes selon l'invention, la concentration en agents stabilisants de l'eau oxygénée peut varier de 0,0001% à 5% en poids et de préférence de 0,01 à 2% en poids par rapport au poids total des compositions oxydantes.

10 Dans les compositions oxydantes selon l'invention à l'eau oxygénée, le rapport des concentrations du peroxyde d'hydrogène aux agents stabilisants peut varier de 0,05 à 1000 et de préférence de 0,1 à 500 et plus préférentiellement encore de 1 à 200. De même, le rapport des concentrations du ou des polymère(s) amphiphile(s) selon l'invention aux agents stabilisants peut varier de 0,05 à 1000 et de préférence de 0,1 à 500 et plus préférentiellement encore de 1 à 200.

15 Dans les compositions oxydantes selon l'invention la concentration en agents oxydants varie de 0,1 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition. De préférence, selon l'invention, le rapport des concentrations du ou des polymère(s) amphiphile(s) selon l'invention aux agents oxydants est compris entre 0,001 et 10, les quantités desdits polymères et oxydants étant exprimées en matières actives (peroxyde d'hydrogène pour l'eau oxygénée). Plus préférentiellement encore, ce rapport est compris entre 0,01 et 5 et plus particulièrement encore entre 0,02 et 1.

20 Lorsque les compositions selon l'invention se présentent généralement sous la forme d'un gel transparent, leur viscosité varie de préférence de 50 mPa.s à 10 Pa.s et plus préférentiellement de 75 mPa.s à 0,5 Pa.s.

25 Plus particulièrement, les compositions selon l'invention peuvent comprendre en outre au moins un polymère substantif amphotère ou cationique.

#### Polymères cationiques

30 Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

35 Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354



et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

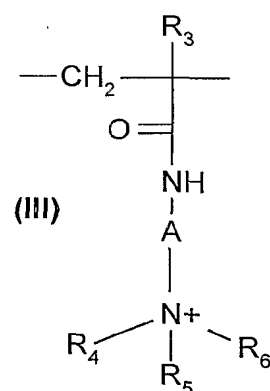
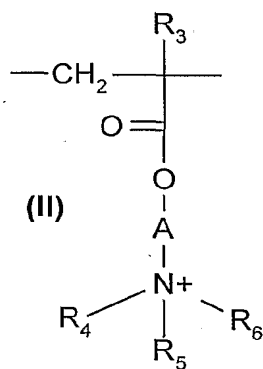
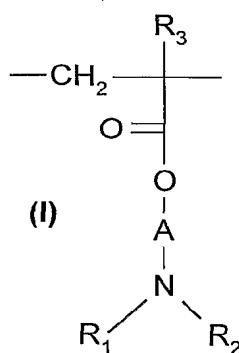
Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs  
5 comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

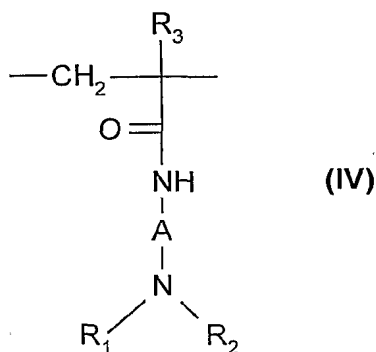
Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en  
10 nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

15 Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques  
ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV)  
20 suivantes:





dans lesquelles:

$\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{CH}_3$ ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6  
 5 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

$\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

10  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

15 Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

20 Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,

25 - les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,

- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en  
5 détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
  - les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
  - les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés  
10 notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,
  - et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP .
- 15 (2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires  
20 d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .
- (3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et  
25 décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.
- Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les  
30 produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.
- (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements  
35 cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

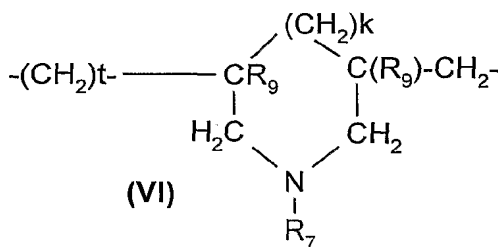
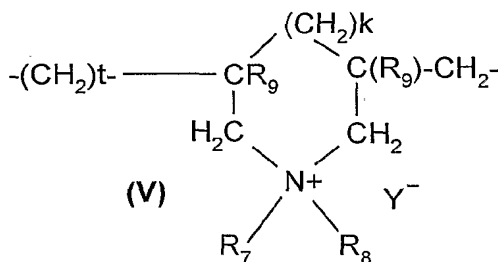
- 5 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.
- 10 (6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant
- 15 de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du
- 20 polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .
- (7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents
- 25 bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.
- 30 Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.
- (8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant
- 35 deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le

polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination

"Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :

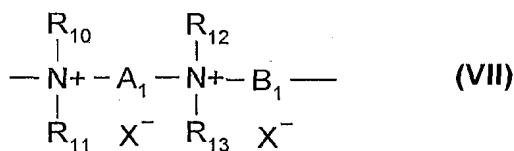


formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate,

bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

- Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

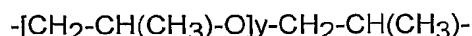
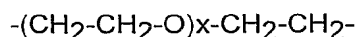
- (10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

- R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R<sub>14</sub>-D ou -CO-NH- R<sub>14</sub>-D où R<sub>14</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;
- A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et
- X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;
- A<sub>1</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>12</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule :  $-O-Z-O-$ , où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



5 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-NH-Y-NH-$ , où Y désigne un  
10 radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



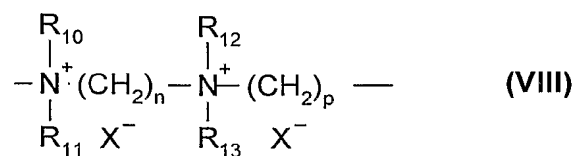
d) un groupement uréylène de formule :  $-NH-CO-NH-$ .

De préférence,  $X^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise  
15 entre 1000 et 100000.

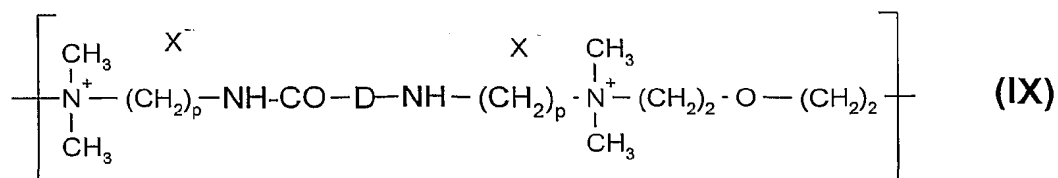
Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et  
20 4.027.020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



25 dans laquelle  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

30 (11) Les polyammoniums quaternaires constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  dans lequel r désigne un nombre égal à 4

5 ou à 7,  $\text{X}^-$  est un anion ;

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

10 Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

15

(13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de " POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA.

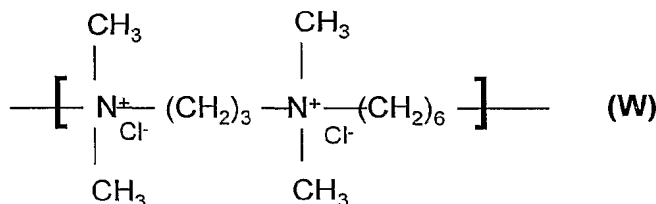
20 (14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut  
25 plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de " SALCARE® SC 92 " par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de  
30 méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont



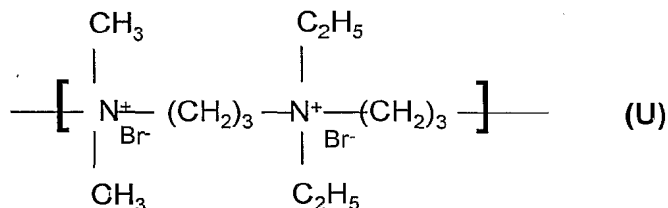
commercialisées sous les noms de "SALCARE<sup>®</sup> SC 95" et "SALCARE<sup>®</sup> SC 96" par la Société ALLIED COLLOIDS.

5 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

10 Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



15 et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



20 et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

La concentration en polymère cationique dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

25

#### Polymères amphotères

Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la

chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

- 5 K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a  
10 été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

- 15 (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les  
20 dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

- 25 Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

- (2) Les polymères comportant des motifs dérivant :  
30 a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,  
b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

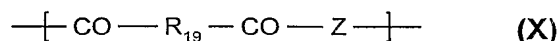
c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

- 5 Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.
- 10 Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

15 On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

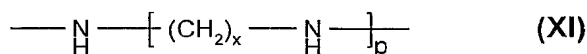
- 20 (3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R<sub>19</sub> représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical

25 dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical

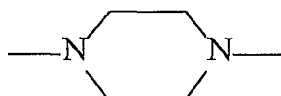


30

où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel  $x=2$  et  $p=1$  et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



5

c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical  $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-}$  dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

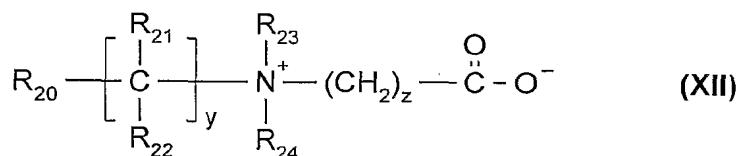
10

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

15

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :



20

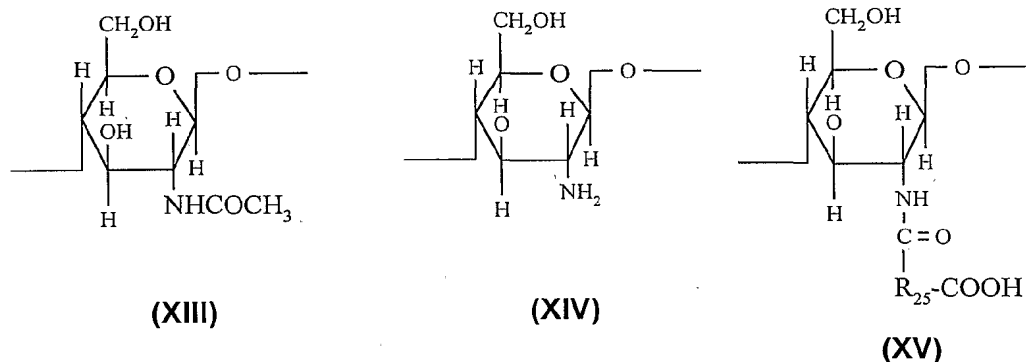
dans laquelle  $\text{R}_{20}$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $y$  et  $z$  représentent un nombre entier de 1 à 3,  $\text{R}_{21}$  et  $\text{R}_{22}$  représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $\text{R}_{23}$  et  $\text{R}_{24}$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $\text{R}_{23}$  et  $\text{R}_{24}$  ne dépasse pas 10.

25

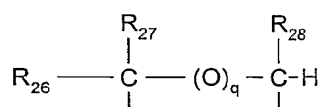
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

- (5) les polymères dérivés du chitosane décrits notamment dans les brevets français N°-2137684 ou US-3879376, comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes réunies dans leur chaîne:



- le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XV) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV), R<sub>25</sub> représente un radical de formule :

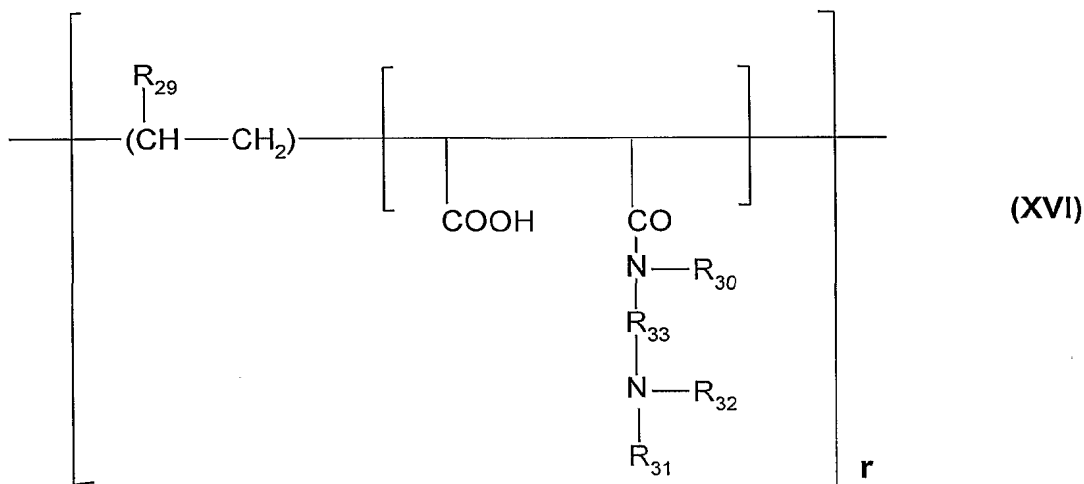


- dans laquelle q désigne zéro ou 1 ;
- si q=0, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> et R<sub>28</sub>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> et R<sub>28</sub> étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;
- ou si q=1, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> et R<sub>28</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

- Des polymères de ce type plus particulièrement préférés comportent de 0 à 20% en poids de motifs (XIII), de 40 à 50% en poids de motifs (XIV), et de 40 à 50% en poids de motifs (XV) dans lequel R<sub>25</sub> désigne le radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ;

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

5 (7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



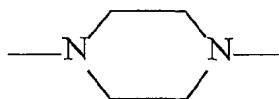
dans laquelle  $\text{R}_{29}$  représente un atome d'hydrogène, un radical  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , phényle,  $\text{R}_{30}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $\text{R}_{31}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $\text{R}_{32}$  désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la  
 10 formule :  $-\text{R}_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$ ,  $\text{R}_{33}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{R}_{31}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,  
 15  $r$  est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :

20  $-\text{D-X-D-X-D-} \quad (\text{XVII})$

où D désigne un radical



- et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

- b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



- et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

- (9) Les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

5

Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs. Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

- 10 Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

- 15 A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides
- 20 sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éthersulfosuccinates, les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sulfoacétates ; les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) sarcosinates et les acyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)polyglycosides carboxyliques tels que les
- 25 alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates, les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut
- 30 également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)aryl éther
- 35 carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.



(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

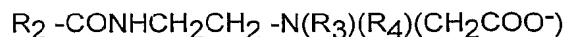
Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi  
5 (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions  
Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas,  
dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être  
notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols  
polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18  
10 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène  
pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde  
d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des  
alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles  
d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5  
15 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant  
de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan  
oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du  
sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les  
dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>)  
20 amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les  
alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement  
bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

25 Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans  
le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non  
limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le  
radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de  
30 carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple  
carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les  
alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)  
bettaïnes ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaïnes.

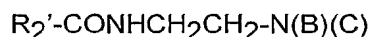
35 Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination  
MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés

dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



- 5 dans laquelle :  $R_2$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_2\text{-COOH}$  présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle,  $R_3$  désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et  $R_4$  un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

- 10 B représente  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$ , C représente  $-(\text{CH}_2)_z - \text{Y}'$ , avec  $z = 1$  ou  $2$ ,

$X'$  désigne le groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$  ou un atome d'hydrogène

$Y'$  désigne  $-\text{COOH}$  ou le radical  $-\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{SO}_3\text{H}$

- $R_2'$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_2'\text{-COOH}$  présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en  $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{11}$  ou  $C_{13}$ , un  
15 radical alkyle en  $C_{17}$  et sa forme iso, un radical  $C_{17}$  insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Coco-  
20 amphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

25

(iv) Tensioactifs cationiques :

- Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées  
30 ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

- 5 Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre d'autres agents d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulose (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane..), les épaississants synthétiques tels que les
- 10 homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique et les polymères associatifs non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, tels que les polymères commercialisés sous les appellations PEMULEN TR1 ou TR2 par la société GOODRICH, SALCARE SC90 par la société ALLIED COLLOIDS, ACULYN 22, 28, 33, 44, ou 46 par la société ROHM & HAAS et ELFACOS T210 et T212 par la
- 15 société AKZO.

Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

- 20 Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines et en particulier des cheveux mettant en oeuvre une composition colorante comprenant dans un support approprié pour la teinture desdites fibres au moins un colorant d'oxydation et une composition oxydante telle que définie ci-dessus.
- 25 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition colorante telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'une composition oxydante selon l'invention qui est appliquée simultanément ou séquentiellement, avec ou sans rinçage intermédiaire.
- 30 Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition colorante décrite ci-dessus avec une composition oxydante selon l'invention. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince
- 35 à nouveau et on sèche.

Un autre objet de la présente invention est un procédé de déformation permanente des fibres kératiniques humaines et en particulier des cheveux, utilisant comme composition oxydante la composition définie ci-dessus.

5 Selon ce procédé, on applique sur la fibre kératinique à traiter une composition réductrice, la fibre kératinique étant mise sous tension mécanique avant, pendant ou après ladite application, on rince éventuellement la fibre, on applique sur la fibre éventuellement rincée la composition oxydante de la présente invention puis on rince éventuellement à nouveau la fibre.

10 La première étape de ce procédé consiste à appliquer sur les cheveux une composition réductrice. Cette application se fait mèche par mèche ou globalement.

La composition réductrice comprend au moins un agent réducteur, qui peut être en particulier choisi parmi l'acide thioglycolique, la cystéine, la cystéamine, le thioglycolate de glycérol, l'acide thiolactique, ou les sels des acides thiolactique ou thioglycolique.

15 L'habituelle étape de mise sous tension des cheveux sous une forme correspondant à la forme finale désirée pour ces derniers (boucles par exemple) peut être mise en oeuvre par tout moyen, mécanique notamment, approprié et connu en soi pour maintenir sous tension des cheveux, tels que par exemple rouleaux, bigoudis et analogues.

Les cheveux peuvent également être mis en forme sans l'aide de moyens extérieurs, simplement avec les doigts.

20 Avant de procéder à l'étape suivante facultative de rinçage, il convient, de manière classique, de laisser reposer pendant quelques minutes, généralement entre 5 minutes et une heure, de préférence entre 10 et 30 minutes, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition réductrice, et ceci de façon à bien laisser le temps au réducteur d'agir correctement sur les cheveux. Cette phase d'attente est effectuée de préférence à 25 une température allant de 35 °C à 45 °C, en protégeant de préférence également les cheveux par un bonnet.

30 Dans la deuxième étape, facultative, du procédé (étape (ii)), les cheveux imprégnés de la composition réductrice sont donc ensuite rincés soigneusement par une composition aqueuse.

Puis, dans une troisième étape (étape (iii)), on applique sur les cheveux ainsi rincés la composition oxydante selon la présente invention, dans le but de fixer la nouvelle forme imposée aux cheveux.

35

Comme dans le cas de l'application de la composition réductrice, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition oxydante est ensuite, de manière classique,

laissée dans une phase de repos ou d'attente qui dure quelques minutes, généralement entre 3 et 30 minutes, de préférence entre 5 et 15 minutes.

5 Le véhicule des compositions réductrice et oxydante utilisées selon l'invention est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des polyols ou éthers de polyols tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou  
10 ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors être présents dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la  
15 composition.

Si la tension des cheveux était maintenue par des moyens extérieurs, on peut retirer de la chevelure ces derniers (rouleaux, bigoudis et analogues) avant ou après l'étape de fixation.

20 Enfin, dans la dernière étape du procédé selon l'invention (étape (iv)), étape facultative également, les cheveux imprégnés de la composition oxydante sont rincés soigneusement, généralement à l'eau.

25 On obtient finalement une chevelure facile à démêler, douce. Les cheveux sont ondulés.

La composition oxydante selon l'invention peut également être utilisée dans un procédé de décoloration des fibres kératiniques humaines et en particulier des cheveux.

30 Le procédé de décoloration selon l'invention comprend une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition oxydante selon l'invention, cette composition comprenant de préférence de l'eau oxygénée en milieu alcalin après mélange extemporané. Classiquement, une deuxième étape du procédé de décoloration selon l'invention est une étape de rinçage des fibres kératiniques.

35

Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE PREPARATION:

Préparation des esters (méth)acryliques éthoxylés.

- Ils peuvent être notamment obtenus par action de (méth)acrylate de glycidyle, ou d'acide (méth)acrylique, ou d'un (méth)acrylate d'alkyle, ou d'un halogénure de (méth)acryloyle sur un alcool gras éthoxylé. On peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, les préparations suivantes :
- a) à partir du méthacrylate de glycidyle et du GENAPOL T-250
  - b) à partir de l'acide (méth)acrylique et du GENAPOL UD-070
  - 10 c) à partir du (méth)acrylate de méthyle et du GENAPOL LA-090
  - d) à partir du chlorure de (méth)acryloyle et du GENAPOL UD-070.
- a) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol T-250 et 75g de méthacrylate de glycidyle. On chauffe le mélange réactionnel à la température de 100°C pendant 2 heures, et on élimine l'excès de méthacrylate de glycidyle par distillation sous pression réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.
- 15
- b) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol UD-070, 100g d'acide (méth)acrylique et de l'acide p-toluènesulfonique comme catalyseur. On chauffe le mélange réactionnel au reflux pendant 2 heures, et l'on sépare l'excès d'acide et d'eau formée au cours de la réaction par distillation sous pression réduite. Le monomère
- 20
- 25 obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.
- c) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol LA-090, 100g de (méth)acrylate de méthyle et 20g de tétraisopropoxyde de titane. On chauffe le mélange réactionnel au
- 30
- reflux pendant 2 heures, et après séparation par distillation de l'alcool formé, on distille l'ester qui reste sous pression réduite.
- Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.
- d) Dans un réacteur tricol d'un litre équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un
- 35
- condensateur à reflux, on introduit 500g de Genapol UD-070, 110g de chlorure de (méth)acryloyle et 50g de carbonate de sodium. On chauffe le mélange réactionnel au

reflux pendant 2 heures, et l'on sépare l'excès de chlorure d'acide par distillation sous pression réduite. Le monomère obtenu peut être utilisé pour la polymérisation sans purification ultérieure.

5

#### Polymérisation selon la méthode de précipitation dans le tert-butanol

Dans un réacteur de 2 litres muni d'un condensateur à reflux, d'une prise de gaz, d'un thermomètre et d'un agitateur, on introduit 500ml de tert-butanol, et la quantité calculée d'AMPS. On neutralise le mélange en introduisant du NH<sub>3</sub>, et on ajoute le monomère préparé ci-dessus au mélange réactionnel. On rend le mélange réactionnel inerte par passage d'azote ou d'argon et lorsque la température intérieure a atteint 60°C, on introduit l'initiateur (AIBN) pour amorcer la polymérisation.

Après quelques minutes, le polymère ainsi préparé précipite. On porte le mélange à reflux pendant 2 heures, et on sépare le polymère du solvant par filtration à la trompe, puis on le sèche sous pression réduite.

De la façon décrite ci-dessus, on a préparé les polymères suivants :

(à partir des réactants suivants en des quantités exprimées en grammes)

Méthacrylate de Genapol T-250 .....	10	20	30	97
AMPS neutralisé par NH <sub>3</sub> .....	90	80	90	3
Méthylène-bis-acrylamide (réticulant) ..			1,5	
Méthacrylate d'allyle (réticulant).....		1,7		
TMPTA (réticulant).....	1,8			1,8
Azobisisobutyronitrile (initiateur).....			1	
Peroxyde dilauryle (initiateur).....	1	1		1
Tert-butanol.....	300	300	300	300

20

#### EXEMPLE 1: Composition de teinture d'oxydation:

##### Composition colorante :

On a utilisé la nuance châtain foncé de la gamme du commerce EXCELLENCE CREME® de L'OREAL.

25

Composition oxydante:

- Copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/  
n-dodécylacrylamide (3,5%/96,5%) neutralisé à 100% par la soude..... 1 g
- Peroxyde d'hydrogène .....q.s..... 20 volumes
- 5 - Pyrophosphate tétrasodique (0,02g ) et stannate de sodium (0,04 g)
- Agent séquestrant : pentaacétate pentasodique .....0,06 MA\*
- Eau déminéralisée.....q.s.p..... 100g

MA\* désigne Matière Active

10

Au moment de l'emploi, la composition colorante a été mélangée à la composition oxydante dans un rapport pondéral 1/1,5.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs à raison de 10 g pour 1 g de cheveux , et laissé poser 30 minutes.

- 15 Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard puis séchés.

On a obtenu une nuance châtain foncé uniforme.

20 **EXEMPLE 2: Composition de déformation permanente:**

On a préparé la composition réductrice suivante (exprimée en grammes) :

Acide thioglycolique.....	9,2
Arginine.....	15
Ammoniaque à 20% d'NH <sub>3</sub> .....	9,3
Carbonate d'ammonium.....	4,5
Cocoylamidopropylbétaine/monolaurate de glycérol (25/5) en solution aqueuse à 30%.....	1,3
Peptisant.....	0,8
Alcool isostéarylique (TEGO ALKANOL 66 vendu par la société GOLDSCHMIDT).....	12
Agent séquestrant.....	0,4
Parfum.....	0,4
Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100



Cette composition réductrice a été appliquée sur une mèche de cheveux humides, préalablement enroulée sur un bigoudi de 9 mm de diamètre.

Après 10 minutes de temps de pause, on l'a rincée abondamment à l'eau.

On a ensuite appliqué la composition oxydante suivante :

5 Composition oxydante:

- Copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/

n-dodécylacrylamide (3,5%/96,5%) neutralisé à 100% par la soude.....1 g

- Eau oxygénée ..... 8 volumes

- Pyrophosphate tétrasodique (0,02g ) et stannate de sodium (0,04 g)

10 - Agent séquestrant : pentaacétate pentasodique .....0,06 MA\*

- Eau déminéralisée.....q.s.p..... 100g

MA\* désigne Matière Active

15 Après 10 minutes de temps de pause, on a rincé à nouveau abondamment la mèche.

Puis on a déroulé les cheveux du bigoudi et on les a séchés.

La mèche a été ondulée.

20 Des résultats similaires ont été obtenus en remplaçant le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude des exemples 1 et 2 ci-dessus par un copolymère réticulé par du méthylène-bis-acrylamide constitué de 75% en poids de motifs AMPS neutralisés par  $\text{NH}_3$  et de 25% en poids de motifs de formule (III) dans laquelle  $R_1=\text{H}$ ,  $R_4=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$  et  $x=25$ .

25

Des résultats similaires ont été obtenus en remplaçant le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude des exemples 1 et 2 ci-dessus par un copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 90% en poids de motifs AMPS neutralisés par  $\text{NH}_3$  et de 10% en poids de motifs méthacrylate

30 de GENAPOL T-250 [motifs de formule (III) dans laquelle  $R_1=\text{CH}_3$ ,  $R_4=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$  et  $x=25$ ], ou par un copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 80% en poids de motifs AMPS neutralisés par  $\text{NH}_3$  et de 20% en poids de motifs méthacrylate de GENAPOL T-250 [motifs de formule (III) dans laquelle  $R_1=\text{CH}_3$ ,  $R_4=\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$  et  $x=25$ ].

### REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique et/ou dermatologique destinée au traitement des matières  
5 kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un support approprié pour les matières kératiniques :  
(a) au moins un polymère amphiphile comportant au moins un monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et en outre au moins une partie hydrophobe et,  
10 (b) au moins un oxydant.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 50 atomes de carbone.
- 15 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 22 atomes de carbone.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 6 à 18 atomes de carbone.
- 20 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe du polymère amphiphile comporte de 12 à 18 atomes de carbone.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le  
25 fait que les polymères amphiphiles sont neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale ou organique.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles ont un poids moléculaire moyen en nombre allant de  
30 1000 à 20 000 000 g/mole.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen en nombre varie de 20 000 à 5 000 000 g/mole.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen en nombre varie de 100 000 à 1 500 000 g/mole.
- 5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'une solution aqueuse à 1% en poids desdits polymères présente à la température de 25°C une viscosité mesurée au viscosimètre Brookfield, aiguille 7, allant de 20 000 mPas à 100 000 mPas.
- 10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont préparés par polymérisation radicalaire par précipitation dans le tert-butanol.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée  
15 par le fait que les polymères amphiphiles sont réticulés ou non-réticulés.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont réticulés.
- 20 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le ou les agents de réticulation sont choisis parmi les composés à polyinsaturation oléfinique.
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les agents de réticulation sont choisis parmi le méthylène-bis-acrylamide, le méthacrylate  
25 d'allyle ou le triméthylol propane triacrylate (TMPTA).
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée par le fait que le taux de réticulation varie de préférence de 0,01 à 10% en moles et plus particulièrement de 0,2 à 2% en moles par rapport au polymère.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est choisi parmi l'acide vinylsulfonique, l'acide styrène sulfonique, les acides (méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques, les acides N-(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkyl(méth)acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)alkylsulfoniques ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est choisi parmi l'acide acrylamido-méthane-sulfonique, l'acide acrylamido-éthane-sulfonique, l'acide acrylamido-propane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide méthacrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-n-butane-sulfonique, l'acide 2-acrylamido 2,4,4-triméthylpentane-sulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-dodécyl-sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2,6-diméthyl-3-heptane-sulfonique, ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

15

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique à groupement sulfonique est l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS), ainsi que ses formes partiellement ou totalement neutralisées.

20

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont choisis parmi les polymères statistiques d'AMPS modifiés par réaction avec une n-mono(C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)alkylamine ou une di-n-(C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>)alkylamine.

25

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 ou 20, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles d'AMPS contiennent en plus au moins un monomère à insaturation éthylénique ne comportant pas de chaîne grasse.

30

22. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le monomère à insaturation éthylénique ne comportant pas de chaîne grasse est choisi parmi les acides (méth)acryliques et leurs dérivés alkyl substitués en β, et leurs esters obtenus avec des monoalcools ou des mono- ou polyalkylèneglycols, ou bien parmi les (méth)acrylamides, la vinylpyrrolidone, l'anhydride maléique, l'acide itaconique ou l'acide maléique, ou les mélanges de ces composés.

35

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles d'AMPS sont choisis parmi les copolymères amphiphiles d'AMPS et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique comportant au moins une partie hydrophobe ayant de 6 à 50 atomes de carbone.

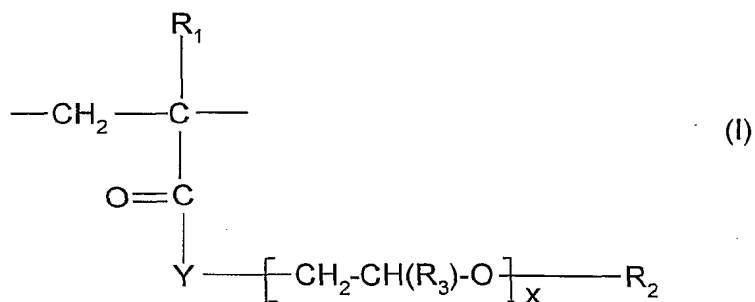
5

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 6 à 22 atomes de carbone.

10 25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 6 à 18 atomes de carbone.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que la partie hydrophobe comporte de 12 à 18 atomes de carbone.

15 27. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée par le fait que le monomère hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi parmi les acrylates ou les acrylamides de formule (I) suivante :



20 dans laquelle  $R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_6$  (de préférence méthyle) ; Y désigne O ou NH ;  $R_2$  désigne un radical hydrocarboné hydrophobe comportant au moins de 6 à 50 atomes de carbone et plus préférentiellement de 6 à 22 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 6 à 18 atomes de carbone et plus particulièrement de 12 à 18

25 atomes de carbone ; x désigne un nombre de moles d'oxyde d'alkylène et varie de 0 à 100.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le radical hydrophobe  $R_2$  est choisi parmi les radicaux alkyles en  $C_6$ - $C_{18}$ , linéaires, ramifiés ou cycliques ; les radicaux alkylperfluorés en  $C_6$ - $C_{18}$  ; le radical cholestéryle ou un ester de cholestérol ; les groupes polycycliques aromatiques.
- 5
29. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 ou 28 caractérisée par le fait que le monomère de formule (I) comporte en plus au moins un motif oxyde d'alkylène ( $x \geq 1$ ).
- 10
30. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisée par le fait que le monomère de formule (I) comporte en plus au moins une chaîne polyoxyalkylénée.
- 15
31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que la chaîne polyoxyalkylénée est constituée de motifs oxyde d'éthylène et/ou de motifs oxyde de propylène.
- 20
32. Composition selon la revendication 31, caractérisée par le fait que la chaîne polyoxyalkylénée est constituée uniquement de motifs oxyde d'éthylène.
- 25
33. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 32, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 3 à 100.
34. Composition selon la revendication 33, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 3 à 50.
35. Composition selon la revendication 34, caractérisée par le fait que le nombre de motifs oxyalkylénés varie de 7 à 25.
- 30
36. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi :

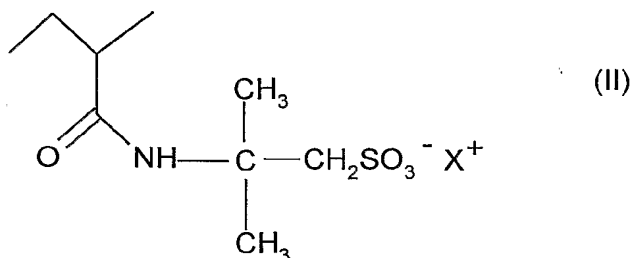
- les copolymères réticulés ou non réticulés, neutralisés ou non, comportant de 15 à 60% en poids de motifs AMPS et de 40 à 85% en poids de motifs (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)alkyl(méth)acrylamide ou de motifs (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>)alkyl(méth)acrylate, par rapport au polymère ;
- 5 - les terpolymères comportant de 10 à 90% en mole de motifs acrylamide, de 0,1 à 10% en mole de motifs AMPS et de 5 à 80% en mole de motifs n-(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)alkylacrylamide, par rapport au polymère.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi :

- les copolymères non réticulés et réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de méthacrylate de n-dodécyle.
- les copolymères non réticulés et réticulés d'AMPS partiellement ou totalement neutralisé et de n-dodécylméthacrylamide.

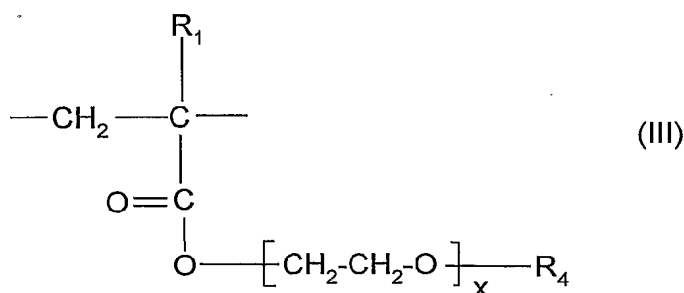
15

38. Composition selon les revendications 23 à 35, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile d'AMPS est choisi parmi les copolymères constitués de motifs acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) de formule (II) suivante :



20 dans laquelle X<sup>+</sup> est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium,

et de motifs de formule (III) suivante :



- dans laquelle x désigne un nombre entier variant de 3 à 100, de préférence de 5 à 80 et plus préférentiellement de 7 à 25 ; R<sub>1</sub> a la même signification que celle indiquée ci-dessus dans la formule (I). et R<sub>4</sub> désigne un alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> et plus  
 5 préférentiellement en C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>.

39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que x = 25 , R<sub>1</sub> est méthyle et R<sub>4</sub> est n-dodécyle.
- 10 40. Composition selon la revendication 27 ou 38, caractérisée par le fait que la proportion molaire en % des motifs de formule (I) ou des motifs de formule (III) dans les polymères varie de 50,1 à 99,9%.
- 15 41. Composition selon la revendication 27 ou 38, caractérisée par le fait que la proportion molaire en % des motifs de formule (I) ou des motifs de formule (III) dans les polymères varie de 0,1 à 50%.
- 20 42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles sont présents dans des concentrations allant de 0,01 à 30% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, encore plus préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, et plus particulièrement encore de 0,5 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 43. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 42, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi dans le groupe formé par le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les perborates, les persulfates, ou leurs mélanges.



44. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 43, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
45. Composition selon la revendication 44, caractérisée par le fait que la concentration en peroxyde d'hydrogène varie de 0,5 à 40 volumes et de préférence de 2 à 30 volumes.
46. Composition selon la revendication 44, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est l'eau oxygénée.
47. Composition selon la revendication 46, caractérisée par le fait que l'eau oxygénée contient un agent stabilisant.
48. Composition selon la revendication 47, caractérisée par le fait que l'agent stabilisant est choisi parmi les pyrophosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les stannates des métaux alcalins ou alcalino-terreux, la phénacétine, ou les sels d'acides et d'oxyquinoléine.
49. Composition selon la revendication 48, caractérisée par le fait que l'agent stabilisant est un stannate ou un stannate associé à un pyrophosphate.
50. Composition selon l'une quelconque des revendications 46 à 49, caractérisée par le fait que la concentration en agent stabilisant varie de 0,0001 à 5% en poids et de préférence de 0,01 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
51. Composition selon l'une quelconque des revendications 44 à 50, caractérisée par le fait que le rapport des concentrations du peroxyde d'hydrogène aux agents stabilisants varie de 0,05 à 1000, de préférence de 0,1 à 500 et plus particulièrement de 1 à 200.
52. Composition selon l'une quelconque des revendications 44 à 51, caractérisée par le fait que le rapport des concentrations du ou des polymères amphiphiles définis selon les revendications 1 à 42, aux agents stabilisants, varie de 0,05 à 1000, de préférence de 0,1 à 500 et plus particulièrement de 1 à 200.
53. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport des concentrations du ou des polymères amphiphiles définis selon les revendications 1 à 42, aux agents oxydants, varie de 0,001 à 10, de préférence de 0,01 à 5 et plus particulièrement de 0,02 à 1.

54. Composition selon l'une quelconque des revendications 43 à 52, caractérisée par le fait que la concentration en agents oxydants varie de 0,1 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 5
55. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 54, caractérisée par le fait qu'elle est aqueuse et que le pH de l'ensemble de la composition varie de 1 à 13, et de préférence de 2 à 12.
- 10
56. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 55, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'un gel transparent de viscosité allant de 50 mPa.s à 10 Pa.s et plus préférentiellement de 75 mPa.s à 0,5 Pa.s.
- 15
57. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques humaines et en particulier les cheveux mettant en oeuvre une composition colorante comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques au moins un colorant d'oxydation et une composition oxydante telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 56.
- 20
58. Procédé de teinture selon la revendication 57 selon lequel on mélange, au moment de l'emploi, la composition colorante avec la composition oxydante ; le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.
- 25
59. Procédé de teinture selon la revendication 57 selon lequel on applique séquentiellement la composition colorante et la composition oxydante, avec ou sans rinçage intermédiaire.
- 30
60. Procédé de traitement des fibres kératiniques humaines et en particulier les cheveux, en vue d'obtenir une déformation permanente de ces dernières, en particulier sous la forme de cheveux permanentés, ce procédé comprenant les étapes suivantes : (i) on applique sur la matière kératinique à traiter une composition réductrice, la fibre kératinique étant mise sous tension mécanique avant, pendant, ou après ladite application, (ii) on rince éventuellement la fibre kératinique, (iii) on applique sur la fibre
- 35
- kératinique éventuellement rincée une composition oxydante telle que définie à l'une des revendications 1 à 56, (iv) on rince éventuellement à nouveau la fibre kératinique.

61. Procédé de décoloration des fibres kératiniques humaines et en particulier les cheveux, comprenant les étapes suivantes : i) on applique sur la fibre kératinique une composition oxydante selon l'une quelconque des revendications 1 à 56, ii) on rince la fibre kératinique ainsi traitée.

5

62. Utilisation comme agent épaississant et/ou gélifiant dans une composition cosmétique et/ou dermatologique comprenant au moins un oxydant, d'un polymère amphiphile tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 42.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/04077

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06 A61K7/13 A61K7/135 A61K7/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 753 372 A (OREAL) 20 March 1998 (1998-03-20) claims	1-60
X	US 6 110 451 A (MATZ GARY F ET AL) 29 August 2000 (2000-08-29) column 17, line 48 -column 18, line 25; claims 1,9,12,17	1-60
A	EP 0 750 899 A (SHISEIDO CO LTD) 2 January 1997 (1997-01-02) claims; example 9	1-60



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2002

Date of mailing of the international search report

29/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 01/04077

## Continuation of Box I.2

Claims 1-62 of the present application relate to a very wide variety of products. However, a support basis as defined by PCT Article 6 and/or a disclosure as defined by PCT Article 5 can be found for only a very limited number of said claimed products. In the present case, the claims are lacking in support basis to such an extent and the disclosure of the invention in the description is so limited that it is not possible to carry out any meaningful search on the whole claimed spectrum. Consequently, the search was limited to those parts of the claims which are supported and disclosed, that is those parts concerning the prepared products in the examples.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of a preliminary examination report (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

ional Application No

PCT/FR 01/04077

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2753372	A	20-03-1998	FR 2753372 A1	20-03-1998
			CA 2214452 A1	17-03-1998
			DE 69700125 D1	08-04-1999
			DE 69700125 T2	24-06-1999
			EP 0829258 A1	18-03-1998
			ES 2131986 T3	01-08-1999
			JP 2965533 B2	18-10-1999
			JP 10101532 A	21-04-1998
			US 6180118 B1	30-01-2001
US 6110451	A	29-08-2000	AU 3122500 A	12-07-2000
			BR 9916247 A	02-10-2001
			EP 1140004 A1	10-10-2001
			WO 0037041 A1	29-06-2000
EP 0750899	A	02-01-1997	JP 9020615 A	21-01-1997
			JP 9040584 A	10-02-1997
			JP 9136825 A	27-05-1997
			JP 9136826 A	27-05-1997
			JP 9141079 A	03-06-1997
			JP 9141080 A	03-06-1997
			JP 9141081 A	03-06-1997
			EP 0750899 A2	02-01-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

e Internationale No  
PCT/FR 01/04077

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    A61K7/06    A61K7/13    A61K7/135    A61K7/09		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 753 372 A (OREAL) 20 mars 1998 (1998-03-20) revendications	1-60
X	US 6 110 451 A (MATZ GARY F ET AL) 29 août 2000 (2000-08-29) colonne 17, ligne 48 -colonne 18, ligne 25; revendications 1,9,12,17	1-60
A	EP 0 750 899 A (SHISEIDO CO LTD) 2 janvier 1997 (1997-01-02) revendications; exemple 9	1-60
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>° Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
19 avril 2002		29/04/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Beyss, E

## SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre I.2

Les revendications 1-62 présentes ont trait à une très grande variété de produits. Un fondement au sens de L'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces produits revendiqués. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux produits préparé dans les exemples.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Id de Internationale No

PCI/FR 01/04077

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2753372 A	20-03-1998	FR 2753372 A1	20-03-1998
		CA 2214452 A1	17-03-1998
		DE 69700125 D1	08-04-1999
		DE 69700125 T2	24-06-1999
		EP 0829258 A1	18-03-1998
		ES 2131986 T3	01-08-1999
		JP 2965533 B2	18-10-1999
		JP 10101532 A	21-04-1998
		US 6180118 B1	30-01-2001
US 6110451 A	29-08-2000	AU 3122500 A	12-07-2000
		BR 9916247 A	02-10-2001
		EP 1140004 A1	10-10-2001
		WO 0037041 A1	29-06-2000
EP 0750899 A	02-01-1997	JP 9020615 A	21-01-1997
		JP 9040584 A	10-02-1997
		JP 9136825 A	27-05-1997
		JP 9136826 A	27-05-1997
		JP 9141079 A	03-06-1997
		JP 9141080 A	03-06-1997
		JP 9141081 A	03-06-1997
		EP 0750899 A2	02-01-1997